

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. September 2004 (30.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/082813 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 69/00**

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002330

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. März 2004 (08.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 12 029.7 18. März 2003 (18.03.2003) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]**; Eplestr. 225, 70567 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BÖHM, Gustav [DE/DE]**; Zur Forelle 34, 88662 Überlingen (DE). **FINSTERWALDER, Florian [DE/DE]**; Gartenstr. 5, 89077 Ulm (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SELF-HEALING MEMBRANE FOR A FUEL CELL

(54) Bezeichnung: SELBSTHEILENDE MEMBRAN FÜR EINE BRENNSTOFFZELLE

WO 2004/082813 A2

(57) **Abstract:** The invention relates to a self-healing membrane, especially for using in PEM fuel cells. Said membrane comprises at least one porous material which is not ion-conductive and at least one polymer, ion-conductive electrolyte which has a higher melting point or decomposition point than the porous material which is not ion-conductive. If a hole, crack or the like forms in the membrane, the porous material which is not ion-conductive melts due to the temperature rise occurring at the leaking point, before the polymer, ion-conductive electrolyte melts or decomposes and seals the membrane at this point. The inventive membrane heals occurring defects itself in this way, and is thus self-healing.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird eine selbstheilende Membran, insbesondere für die Verwendung in PEM-Brennstoffzellen vorgeschlagen. Die Membran weist wenigstens ein poröses, nicht innenleitendes Material und wenigstens einen polymeren, innenleitenden Elektrolyt auf, wobei letzterer einen höheren Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt aufweist als das poröse, nicht innenleitende Material. Tritt ein Loch, ein Riss oder dergleichen in der Membran auf, so schmilzt das poröse, nicht innenleitende Material durch den an der Undichtigkeitsstelle auftretenden Temperaturanstieg bevor der polymere, innenleitende Elektrolyt schmilzt oder sich zersetzt und dichtet die Membran an dieser Stelle ab. Die erfundsgemäße Membran heilt auf diese Art auftretende Defekte selbst; sie ist diesbezüglich selbstheilend.

DaimlerChrysler AG

Selbstheilende Membran für eine Brennstoffzelle

Die Erfindung betrifft eine selbstheilende Membran für eine
5 Brennstoffzelle und ihre Verwendung in Membran-Elektroden-
Anordnungen für Brennstoffzellen.

Eine Brennstoffzelle ist eine Vorrichtung zur Energieumwandlung, die chemische Energie, die in einem Brennstoff gespeichert ist, sehr effizient in elektrische Energie umwandeln kann. Die Entwicklung von Brennstoffzellen verläuft z.Zt. sehr rasant. Gründe dafür sind u.a., neben der bereits erwähnten Effizienz von Brennstoffzellen, ihr Potenzial, den antropogenen Treibhauseffekt zu begrenzen und die Reichweiten 10 der Energieträgerreserven zu verlängern sowie ihre geringen Schadstoff- und Geräuschemissionen. Brennstoffzellen können ferner sicherer, hochwertigen elektrischen Strom erzeugen.
15

Für bestimmte Anwendungen, z.B. im mobilen Bereich oder wenn 20 sehr kleinen Brennstoffzellen gefordert sind, sind Brennstoffzellen mit Polymerelektrolytmembranen, auch Protonenaustauschmembran genannt, besonders geeignet. Das liegt u.a. daran, dass derartige Brennstoffzellen gute dynamische Eigenschaften aufweisen, eine gute Zyklenbeständigkeit haben und 25 bei geringe Temperaturen betrieben werden können. Letzteres ist u.a. auch militärisch von Interesse, da derartige Brenn-

stoffzellen z.B. mit Wärmebildkameras kaum geortet werden können.

Der prinzipielle Aufbau einer typischen Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle - kurz PEMFC - ist wie folgt. Die PEMFC enthält eine Membran-Elektroden-Anordnung - kurz MEA -, die aus einer Anode, einer Kathode und einer dazwischen angeordneten Polymerelektrolytmembran - kurz PEM - aufgebaut ist. Die MEA ist ihrerseits wiederum zwischen zwei Separatorplatten angeordnet, wobei eine Separatorplatte Kanäle für die Verteilung von Brennstoff aufweist und die andere Separatorplatte Kanäle für die Verteilung von Oxidationsmittel und wobei die Kanäle der MEA zugewandt sind. Die Elektroden, Anode und Kathode, sind im Allgemeinen als Gasdiffusionselektroden - kurz GDE - ausgebildet. Diese haben die Funktion, den bei der elektrochemischen Reaktion (z.B. $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$) erzeugten Strom abzuleiten und die Reaktionsstoffe, Edukte und Produkte, durchdiffundieren zu lassen. Eine GDE besteht aus wenigstens einer Gasdiffusionsschicht bzw. Gasdiffusionslage - kurz GDL - und einer Katalysatorschicht, die der PEM zugewandt ist und an der die elektrochemische Reaktion abläuft. Die Aufgabe der PEM besteht u.a. darin, Protonen von der Anode zur Kathode zu leiten und den Anodenraum vom Kathodenraum sowohl fluidisch, als auch elektrisch zu trennen. Durch sollen die Vermischung der Reaktionsstoffe und elektrische Kurzschlüsse verhindert werden.

Eine PEMFC kann bei relativ geringen Betriebstemperaturen elektrischen Strom mit hoher Leistung erzeugen. Reale Brennstoffzellen sind meist zu so genannten Brennstoffzellenstacks - kurz Stacks - gestapelt, um eine hohe Leistungsabgabe zu erzielen, wobei anstelle der monopolaren Separatorplatten bipolare Separatorplatten, sogenannte Bipolarplatten, einge-

setzt werden und monopolare Separatorplatten nur als Endplatten des Stacks.

Als Reaktionsstoffe werden Brennstoffe und Oxidationsmittel 5 eingesetzt. Meist werden gasförmige Reaktionsstoffe eingesetzt, z.B. H₂ oder ein H₂-haltiges Gas (z.B. Reformgas) als Brennstoff und O₂ oder ein O₂-haltiges Gas (z.B. Luft) als Oxidationsmittel. Unter Reaktionsstoffe werden alle an 10 der elektrochemischen Reaktion teilnehmenden Stoffe verstanden, also auch die Reaktionsprodukte wie z.B. H₂O.

Trotz ihrer Vorteile, insbesondere bei mobilen Anwendungen, weisen PEMFC auch einige Nachteile auf, wobei die meisten ihrer Nachteile auf die PEM zurückgehen. Beispielsweise ist den 15 meisten herkömmlichen PEM gemeinsam, dass sie eine geringe mechanische, thermische und/oder chemische Stabilität aufweisen, eine reduzierte Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen (> 80 °C) und/oder bei schlechter Befeuchtung.

20 So wird die Lebensdauer heutiger PEMFC, v.a. unter fahrzeugrelevanten Bedingungen, oft von der PEM limitiert. Häufige Ursache für den Totalausfall von PEMFC ist beispielsweise, dass die PEM infolge der Belastungen während des Betriebs, ihrer Herstellung und/oder ihres Einbaus in die Brennstoffzelle 25 Beschädigungen erleidet und undicht ist bzw. wird. Selbst kleine Löcher oder Risse oder dergleichen können zu internen elektrischen Kurzschlüssen führen und zum Eindringen von Brennstoff in den Kathodenraum bzw. Oxidationsmittel in den Anodenraum, wobei die Reaktionsstoffe unter ungünstigen 30 Umständen direkt miteinander reagieren können. Da durch beide Prozessen am Ort der Undichtigkeit der PEM viel Wärme entsteht (ohmsche Verlustwärme durch den Kurzschluss, Reaktionswärme durch die direkte chemische Reaktion) können die PEM anderartigen „Hot Spots“ durchbrennen, was ein Totalversagen

der Brennstoffzelle zur Folge hat. Noch schlimmer ist die Situation, wenn Wasserstoff und Sauerstoff als Reaktionsstoffe eingesetzt werden und sich durch eine Undichtigkeit der PEM zu einem Knallgasgemisch vermischen. Dies kann unter ungünstigen Umständen eine kapitale Explosion zur Folge haben und damit den Totalausfall mehrerer oder aller Brennstoffzellen eines Stacks. Da durch bestehende Undichtigkeiten wie erwähnt viel Wärme freigesetzt wird, die die Undichtigkeiten durch durchbrennen der PEM vergrößert, was zu einer noch größeren 10 Wärmefreisetzung führt, vergrößern sich bei herkömmlichen PEM einmal entstandene Undichtigkeiten in der Regel selbstbeschleunigend.

Übliche Gegenmaßnahmen beruhen auf der Vermeidung von Undichtigkeiten in der PEM, z.B. durch strenge Qualitätskontrollen 15 bei der Herstellung der Membranen, durch eine optimierte Wärmeabfuhr innerhalb einer MEA, die mit einer solchen PEM ausgerüstet ist, und/oder durch mechanisch stabilisierte oder geschützte PEM. Alle derartigen Gegenmaßnahmen haben aber den 20 Nachteil, dass sie rein präventiv sind und nicht geeignet, um dennoch auftretenden Undichtigkeiten mit all ihren negativen Folgen entgegen zu wirken.

Es wäre wünschenswert, eine Membran zur Verfügung zu haben, 25 die bei einer entstehenden Undichtigkeit sich selbsttätig wieder abdichtet.

Aus dem Bereich der Lithiumbatterien sind Membranen bekannt, die an sich zwar fluidisch nicht dicht sind, die sich aber 30 bei gefährlichen Betriebssituationen selbsttätig abdichten. Aus EP 951 080 B1 (Celgard) ist beispielsweise eine aus drei Schichten gebildete Membran bekannt, wobei die erste und dritte Schicht Festigkeitsschichten sind, zwischen denen eine Abschaltschicht angeordnet ist, die mikroporös ist. Die Memb-

ran enthält einen Elektrolyt, der aber nicht näher definiert wird. Es ist aber anzunehmen, dass es sich dabei um einen für Li-Batterien typischen flüssigen oder gelförmigen Elektrolyten handelt, der in den Mikroporen beweglich ist. Die Abschichtschicht schmilzt bereits bei einer Temperatur von 124 °C oder darunter, verschließt dadurch die Poren der Membran und bewirkt damit, dass der Fluss von Li-Ionen von der Anode zur Kathode unterbrochen wird und somit auch der elektrische Stromkreis. Die Lithiumbatterie wird dadurch als Ganzes abgeschaltet, bevor der Schmelzpunkt von Lithium und/oder der Zündpunkt von Lithium mit dem Elektrolyten erreicht wird. Ein katastrophales thermisches Durchgehen der Li-Batterie wird dadurch verhindert. Für Brennstoffzellen sind derartige Membranen aufgrund ihrer Undichtigkeit jedoch ungeeignet.

Aus der internationalen Anmeldung WO 96/28242 (Gore) ist eine Kompositmembran bekannt, die eine Membran aus gestrecktem Polytetrafluorethylen (ePTFE) und einem Ionenaustausch-Material umfasst. Das ePTFE weist eine Mikrostruktur aus Polymerfasern auf und ist mit dem Ionenaustausch-Material so imprägniert, dass das innere Volumen der Membran unzugänglich verschlossen ist. Die Membran weist eine Gurley-Zahl von größer als 10000 s auf. Abschaltvorgänge oder selbsttätiges Abdichten bei Auftreten von Undichtigkeiten werden nicht offenbart.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine fluiddichte Membran zu schaffen, die für den Einsatz in einer Brennstoffzelle geeignet ist und die beim Auftreten von Undichtigkeiten diese selbsttätig Abdichtet.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Verwendung für eine sich selbsttätig abdichtende Membran vorzuschlagen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend eine Membran für eine Brennstoffzelle aus wenigstens einem porösen, nicht ionenleitenden Material und wenigstens einem ionenleitenden Elektrolyt, der in den Poren angeordnet ist und diese fluiddicht füllt. Erfindungsgemäß ist der wenigstens eine ionenleitende Elektrolyt ein polymerer Elektrolyt, welcher einen höheren Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt aufweist als das poröse, nicht ionenleitende Material.

Unter einem porösen Material wird ein Material verstanden, dessen Poren wenigstens teilweise durchgängig sind. Derartige Poren verbinden zwei gegenüberliegenden Oberflächen, insbesondere Hauptoberflächen, fluidisch miteinander. Die Größen der Poren liegen dabei im Bereich von 0,1 bis 100 µm (Mikroporosität).

Der ionenleitende Elektrolyt ist vorzugsweise ein protonenleitender Elektrolyt.

Der polymere, ionenleitende Elektrolyt füllt die Poren fluiddicht auf. Unter Fluiden werden sowohl Gase als auch Flüssigkeiten verstanden. Unter „fluiddicht“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass es Fluiden im wesentlichen nicht möglich ist, die erfindungsgemäße Membran zu durchqueren. Insbesondere werden darunter Gurley-Zahlen von 5000 s und darüber verstanden.

Für den Fall, dass das poröse, nicht ionenleitende Material und/oder der polymere, ionenleitende Elektrolyt keinen scharfen Schmelzpunkt aufweist, sondern einen Schmelzbereich, wie es z.B. bei Polymeren üblich ist, gibt es keine Schnittmenge zwischen den Schmelzbereichen oder Schmelzpunkten. Der

Schmelzbereich oder Schmelzpunkt des polymeren, ionenleitenden Elektrolyten liegt erfundungsgemäß immer höher als der Schmelzbereich oder Schmelzpunkt des porösen, nicht ionenleitenden Materials. Dabei ist es bevorzugt, wenn zumindest ein 5 etwaiger Schmelzbereich des polymeren, ionenleitenden Elektrolyten möglichst eng ist, insbesondere wenn der Schmelzbereich 5 °C oder weniger beträgt.

Ferner kommt es häufig vor, dass ein polymerer, ionenleitender Elektrolyt sich zersetzt, bevor er schmilzt, d.h. dass er 10 keinen Schmelzpunkt aufweist, sondern einen Zersetzungspunkt. In diesem Fall gilt analog das für den Schmelzpunkt oder Schmelzbereich gesagte. Mit anderen Worten gilt dann, dass der Zersetzungspunkt des polymeren, ionenleitende Elektrolyt 15 erfundungsgemäß bei höheren Temperaturen liegt, als der Schmelzpunkt oder Schmelzbereich des porösen, nicht ionenleitenden Materials.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sei, wenn nichts anderes 20 angegeben ist, mit dem Begriff „Schmelzpunkt“ immer auch der Begriff „Schmelzbereich“ umfasst und hinsichtlich des polymeren, ionenleitenden Elektrolyten auch der „Zersetzungspunkt“.

Dabei ist es weiter bevorzugt, wenn das poröse, nicht ionenleitende Material zersetzungsfrei schmilzt und außerdem unter 25 den in einer PEMFC bei bestimmungsgemäßem Betrieb herrschenden Bedingungen chemisch stabil ist.

Die erfundungsgemäße Membran ist fluiddicht und für den Einsatz 30 in einer Brennstoffzelle gut geeignet. Tritt eine Undichtigkeit (z.B. ein Loch, ein Riss, ein Leck oder dergleichen) in der Membran auf, so schmilzt das poröse, nicht ionenleitende Material durch den an der Undichtigkeitsstelle auftretenden Temperaturanstieg bevor der polymere, ionenlei-

tende Elektrolyt schmilzt oder sich zersetzt und dichtet die Membran an dieser Stelle ab. Dadurch wird außerdem an dieser Stelle die ionische Leitfähigkeit der Membran aufgehoben, sodass dort keine Reaktion und somit auch keine Wärme-
5 entwicklung mehr stattfinden kann. Die erfindungsgemäße Membran heilt auf diese Art auftretende Defekte selbst; sie ist diesbezüglich selbstheilend.

Überraschender Weise wurde gefunden, dass der beschriebene
10 Selbstheilungs-Mechanismus nur bei Membranen auftritt, bei denen das poröse, nicht ionenleitende Material schmilzt, bevor der polymere, ionenleitende Elektrolyt schmilzt oder sich zersetzt. Bei Membranen, bei denen das poröse, nicht ionenleitende Material und der polymere, ionenleitende Elektrolyt
15 gleichzeitig schmelzen (oder der polymere, ionenleitende Elektrolyt sich zersetzt) oder bei denen der polymere, ionenleitende Elektrolyt vor dem porösen, nicht ionenleitenden Material schmilzt oder sich zersetzt, wurde der Selbstheilungs-Mechanismus nicht gefunden.

20 Im Unterschied zu den bekannten Membranen mit Abschaltmechanismus wird die erfindungsgemäße Membran nicht als Ganzes abgeschaltet, sondern nur punktuell, und zwar nur an den Stellen, an denen eine Undichtigkeit auftritt. Die Brennstoffzelle kann daher weiter betrieben werden, obwohl ihre Membran an einer oder mehrerer Stellen nach selbstdichtiger Abdichtung ihre Ionenleitfähigkeit verloren hat bis, in extremen Fällen, die komplette Membran abgedichtet ist. Die Lebensdauer der Brennstoffzelle verlängert sich damit erheblich.
25

30 Darüber hinaus weist eine mit einer erfindungsgemäßen Membran ausgestattete Brennstoffzelle auch eine verbesserte Betriebs-sicherheit auf, da Unfälle durch Knallgasexplosionen nahezu ausgeschlossen sind.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Membranen ist, dass bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen und ihrem Einbau in MEAs der Aufwand bei den Qualitätskontrollen 5 reduziert werden kann, da etwaige Undichtigkeiten während des bestimmungsgemäßen Betriebs einer mit einer erfindungsgemäßen Membran ausgestatteten Brennstoffzelle automatisch ausheilen.

Die Fähigkeit zum selbsttätigen Verschließen auftretender Undichtigkeiten ist bei den erfindungsgemäßen Membranen nicht unbegrenzt, sondern von der Größe der Undichtigkeit abhängig: Ist das Loch oder der Riss zu groß, so kann es sein, dass sich die Membran nicht mehr selbsttätig verschließen kann. Es hat sich jedoch erwiesen, dass die allermeisten Undichtigkeiten, 15 die bei PEMFC in den Membranen beobachtet werden können, nach ihrem Entstehen in der Regel so klein sind, dass sie durch den Selbstheilungs-Mechanismus der erfindungsgemäßen Membranen leicht verschlossen werden können. Undichtigkeiten, die so groß sind, dass sie selbsttätig nicht mehr verschließbar sind, treten in der Regel nur auf, wenn sie der Membran absichtlich oder durch grob unsachgemäße Behandlung zugefügt werden. Beispielsweise hatten absichtlich erzeugte, nicht mehr verschließbare Löcher eine Fläche von etwa 0,1 mm² oder mehr und absichtlich erzeugte, nicht mehr verschließbare Risse eine Länge von etwa 1 mm oder mehr.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Membran hat der polymere, ionenleitende Elektrolyt einen um wenigstens 15 °C höheren Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt 30 als das poröse, nicht ionenleitende Material, vorzugsweise einen um 20 bis 80 °C höheren Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt. Das hat den Vorteil, dass die Schmelzpunkte oder der Schmelzpunkt und der Zersetzungspunkt des porösen, nicht ionenleitende Materials und des polymeren, ionenleitende Elekt-

rolyts klar voneinander getrennt sind. Derartige Membranen zeigen eine besonders gute Fähigkeit zur Selbstheilung.

Dabei ist es weiter bevorzugt, wenn das poröse, nicht ionenleitende Material einen Schmelzpunkt im Bereich von 125 bis 5 250 °C aufweist, bevorzugt im Bereich von 130 bis 180 °C. Dadurch kann gewährleistet werden, dass das poröse, nicht ionenleitende Material weder bei zu geringen Temperaturen, noch bei zu hohen Temperaturen schmilzt. Würde das poröse, nicht 10 ionenleitende Material schon bei zu geringen Temperaturen schmelzen, so würde die Lebensdauer der Membran unnötig verringert werden; würde das poröse, nicht ionenleitende Material erst bei zu hohen Temperaturen schmelzen, so erhöht sich die Gefahr, dass der Hot Spot zu groß wird und der geschmol- 15 zene und ionisch nicht mehr leitfähige Bereich der Membran unnötig groß wird, wodurch die Leistungsfähigkeit der Membran unnötig stark verringert wird.

Als geeignete Materialien für das poröse, nicht ionenleitende 20 Material haben sich in diesem Zusammenhang vorzugsweise organische Polymere, v.a. Thermoplaste, erwiesen.

Geeignet sind insbesondere Polyolefine wie z.B. Polyethylene und Polypropylene.

Außerdem geeignet sind insbesondere Polystyrole, Polyvinylidenfluoride, Polysulfone, Polyvinylchloride, Polyvinylfluoride, Polyamide, Polyethylenterephthalate, Polyoxymethylene und Polycarbonate.

Außerdem geeignet sind insbesondere auch Copolymeren wie z.B. Polytetrafluorethylen-Polystyrol-Copolymeren und Polyphenylen-30 oxid-Polystyrol-Copolymeren.

Darüber hinaus kommen auch Mischungen, Copolymeren oder Kombination aus den vorstehend genannten Polymeren in Frage. Mit „Kombination“ ist gemeint, dass zwei oder mehr der vorstehend

genannten Polymere, oder einer Mischung daraus, nebeneinander vorliegen.

An dieser Stelle sei ferner erwähnt, dass der Schmelzpunkt von Polymeren bekanntlich von deren Kettenlänge bzw. Kettenlängenverteilung abhängig ist. Dem Fachmann wird es jedoch nicht schwer fallen, aus den o.g. Polymeren solche mit geeigneter Kettenlängenverteilung und geeignetem Schmelzpunkt oder Schmelzbereich auszuwählen.

10

Als geeignete Materialien für den polymeren, ionenleitenden Elektrolyten haben sich insbesondere Ionomere mit sauren Gruppen wie z.B. Sulfonsäure-, Phosphonsäure- und/oder Carbonsäure-Gruppen erwiesen. Geeignet sind z.B. Polyperfluorcarbonsulfonsäuren, sulfonierte Polyethylenoxide, Polybenzimidazole/Phosphorsäure-Blends, sulfonierte Polysulfone, sulfonierte Polyethersulfone, sulfonierte Polystyrole, sulfonierte Polyperfluorvinylether, sulfonierte Polyetherketone, sulfonierte Polyolefine sowie Mischungen oder Copolymeren dar aus. Darunter sind insbesondere Nafion® (DuPont), Flemion® (Asahi Glass), Aciplex® (Asahi Kasei) und Neosepta-F® (Tokuyama Soda) geeignet.

Soll, wie bei der vorliegenden Erfindung, eine Kombination aus zwei oder mehr nebeneinander vorliegenden Materialien fluiddicht sein, so ist es erforderlich, dass diese Materialien miteinander kompatibel sind, d.h. sich unter den Bedingungen bei der bestimmungsgemäßen Verwendung, bei ihrer Herstellung und bei ihrem Einbau nicht voneinander lösen, wofür durch Undichtigkeiten entstehen können. Dazu ist eine sorgfältige Auswahl oder Abstimmung der zwei oder mehr Materialien aufeinander erforderlich.

Als geeignete Kombinationen für das poröse, nicht ionenleitende Material und den polymeren, ionenleitenden Elektrolyten haben sich insbesondere Polyvinylidenfluorid und Nafion®, Polypropylen und Nafion® sowie Polyethylen und Flemion® erwiesen.

5 sen.

Weiter hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das poröse, nicht ionenleitende Material eine Struktur aus einer oder mehreren Schichten aufweist. Das hat den Vorteil, dass eine
10 oder mehr dieser Schichten, aber nicht alle, als Verstärkungs- oder Stützschichten ausgelegt werden können, die der Membran Formstabilität verleihen, wenn eine poröse, nicht ionenleitende Schicht – zur Unterscheidung von den Verstärkungs- oder Stützschichten Selbstabdichtungsschicht genannt –
15 bestimmungsgemäß schmilzt. Die Verstärkungs- oder Stützschichten haben dabei vorzugsweise einen höheren Schmelzpunkt als die Selbstabdichtungsschicht und insbesondere außerdem einen geringeren Schmelzpunkt als der polymere, ionenleitende Elektrolyt.

20

Besonders vorteilhaft ist dabei eine Membran, bei der das poröse, nicht ionenleitende Material eine Struktur aus drei Schichten aufweist, da mehr Schichten beispielsweise die Herstellungskosten der Membran nachteilig beeinflussen. Die zwei
25 äußeren Schichten können dabei z.B. als Verstärkungs- oder Stützschichten ausgelegt werden, während die dazwischen angeordnete Schicht als Selbstabdichtungsschicht ausgelegt werden kann.

30 Bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Poren des porösen, nicht ionenleitende Materials von den Polymerfasern des Materials gebildet. Bei einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Polymerschäume eingesetzt, bei denen die

Poren von den Zwischenräumen zwischen den Schaumblasen gebildet werden.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die
5 Verwendung der vorstehend offenbarten, erfindungsgemäßen
Membran in Membran-Elektroden-Anordnungen (MEA) für elektro-
chemische Zellen, vorzugsweise für Brennstoffzellen.

Eine MEA, die mit einer derartigen Membran ausgestattet ist,
10 besitzt den Vorteil, dass sie im Falle einer auftretenden Undichtigkeit ihrer Membran nicht als Ganzes abgeschaltet wird, sondern nur punktuell an der Stelle der Undichtigkeit. Dadurch weist sie eine verlängerte Lebensdauer auf. Ferner weist sie eine verbesserte Betriebssicherheit auf, v.a. wenn
15 sie in Brennstoffzellen eingesetzt wird, da auftretende Undichtigkeiten ihrer Membran selbsttätig verschlossen werden und so die unerwünschte Vermischung von Brennstoff und Oxidationsmittel, wobei in gewissen Fällen gefährliche Knallgasgemische entstehen können, verhindert wird. Die erfindungsgemäße MEA lässt sich ferner mit geringeren Qualitätsvorgaben
20 herstellen, wodurch ihre Herstellung kostengünstiger wird.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer Figur näher erläutert. Die Figur zeigt schematisch einen Schnitt durch eine erfindungsgemäße Membran (1). Die Membran (1) weist drei Lagen (2), (3) eines porösen, nicht ionenleitenden Materials auf. In diesem Beispiel bestehen die zwei äußeren Lagen (2) im wesentlichen aus Polyvinylidenfluorid und bilden Verstärkungs- oder Stützschichten. Die innere Lage (3) besteht in diesem Beispiel im wesentlichen aus Polypropylen und bildet eine Selbstabdichtungsschicht. Die drei porösen Lagen (2), (3) sind in diesem Beispiel mit Nafion® als polymerem, ionenleitenden Elektrolyt durchsetzt, das in den Poren (4), (4'), (4'') des porösen, nicht ionenleitenden Materials (Polyvinyl-

idenfluorid und Polypropylen) angeordnet ist, wobei in der Figur der Übersichtlichkeit halber stellvertretend für alle Poren nur auf die mit (4), (4') und (4'') bezeichneten Poren hingewiesen wird.

5

In diesem Beispiel besitzen das Nafion® einen Zersetzungspunkt von etwa 200 °C, das Polypropylen einen Schmelzbereich von 160 bis 165 °C, und das Polyvinylidenfluorid einen Schmelzpunkt von etwa 174 °C. (5) bezeichnet eine Undichtigkeit, in diesem Beispiel einen Riss. Als Folge des Risses (5) erwärmt sich dessen Umgebung in einem Maße, dass die Selbstabdichtungsschicht (3) schmilzt und das Material der Selbstabdichtungsschicht (3), wie oben erwähnt Polypropylen, in den Riss (5) fließt und diesen abdichtet (Selbstheilungsmechanismus). Bei diesem Vorgang unterstützen die beiden Verstärkungs- oder Stützschichten (2) der Membran deren Formstabilität. Bei starken Temperaturanstiegen können jedoch auch die Verstärkungs- oder Stützschichten (2) schmelzen und das selbsttätige Abdichten des Risses (5) unterstützen. Nach dem Zusammensetzen des Risses (5) ist der Ionen- bzw. Protonentransport durch die Membran an dieser Stelle unterbunden, wodurch die elektrochemische Reaktion der elektrochemischen Zelle, in die die Membran eingebaut ist, zum Erliegen kommt und die Membran sich an dieser Stelle abkühlt und dabei aushärtet. Ein Durchbrennen der Membran an dieser Stelle ist damit nicht möglich. Die elektrochemische Reaktion kann aber an allen Stellen, die nicht von dem Riss betroffen sind, weiter stattfinden, sodass die Membran zwar durch die abgedichteten Stelle (5) einen Teil ihrer Leistung einbüßt, im Ganzen aber weiter betrieben werden kann.

Die Herstellung einer derartigen Membran sei im Folgenden anhand einer dreilagigen Polypropylen-Polyethylen-Polypropylen-Membran beispielhaft erläutert. Ein dreilagiger Membransand-

wich (Celgard) aus porösem Polypropylen-Polyethylen-Polypropylen der Dicke 25 µm wird in eine gesättigte Lösung aus Nafion-1100® (DuPont) in Isopropanol für 1 h eingelegt und anschließend 24 h bei 50 °C getrocknet. Danach wurde auf 5 beiden Hauptoberflächen zusätzlich ein Spray-Coat aus Nafion® (DuPont) aufgebracht (optional).

Gute, nach diesem Verfahren hergestellte Membranen haben eine Dicke 5 bis 200 µm, wobei die Dicke hauptsächlich von der Dicke des eingesetzten Membransandwich abhängt.
10

Diese Membran wurde anschließend nach dem Fachmann bekannten Verfahren auf beiden Hauptoberflächen mit einer Katalysator-Tinte (Pt) beschichtet und nach ebenfalls dem Fachmann bekannten Verfahren mit Elektroden zu einer MEA verpresst.
15

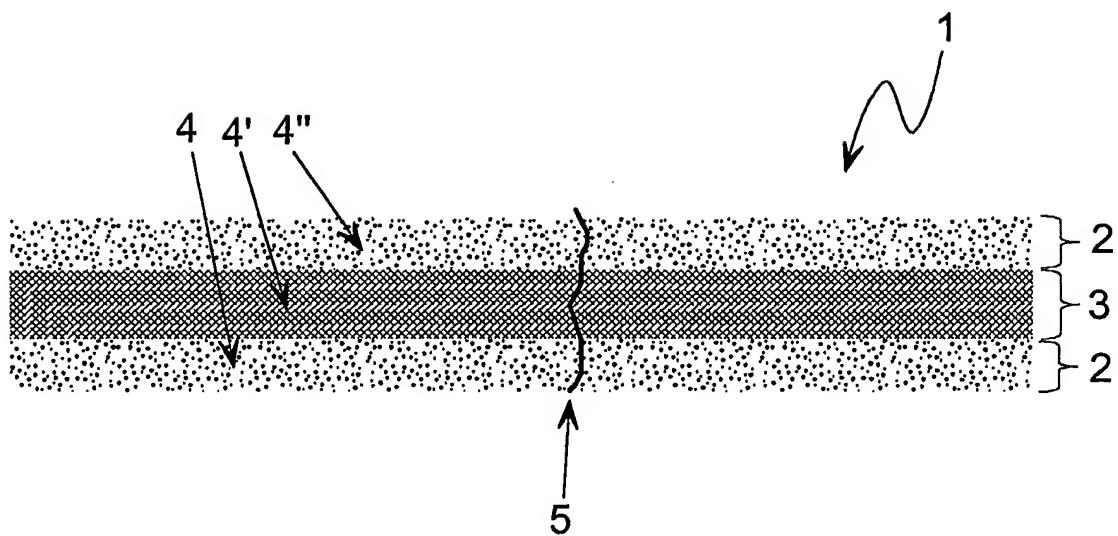
DaimlerChrysler AG

Patentansprüche

1. Membran für eine Brennstoffzelle aus wenigstens einem porösen, nicht ionenleitenden Material und wenigstens einem ionenleitenden Elektrolyt, der in den Poren angeordnet ist und diese füllt,
durch gezeichnet,
dass der wenigstens eine ionenleitende Elektrolyt ein polymerer Elektrolyt ist, welcher einen höheren Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt aufweist als das poröse, nicht ionenleitende Material.
2. Membran nach Anspruch 1,
durch gezeichnet,
dass der polymere, ionenleitende Elektrolyt einen um wenigstens 15 °C höheren Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt aufweist als das poröse, nicht ionenleitende Material, bevorzugt einen um 20 bis 80 °C höheren Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt.
3. Membran nach Anspruch 1 oder 2,
durch gezeichnet,
dass das poröse, nicht ionenleitende Material einen Schmelzpunkt im Bereich von 125 bis 250 °C aufweist, bevorzugt im Bereich von 130 bis 180 °C.

4. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das poröse, nicht ionenleitende Material ein organi-
sches Polymer ist, bevorzugt ein Thermoplast, besonders
bevorzugt ein Polyolefin, Polystyrol, Polyvinylidenfluo-
rid, Polysulfon, Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Po-
lyamid, Polyethylenterephthalat, Polyoxymethylen, Poly-
carbonat oder Mischungen, Copolymeren oder Kombination
daraus.
10
5. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der polymere, ionenleitende Elektrolyte im wesentli-
chen ein Ionomer mit Sulfonsäure-, Phosphonsäure-
15 und/oder Carbonsäure-Gruppen ist, bevorzugt Polyperfluor-
carbonsulfonsäure, sulfonierte Polyethylenoxid, Polyben-
zimidazol/Phosphorsäure-Blend, sulfonierte Polysulfon,
sulfonierte Polyethersulfon, sulfonierte Polystyrol,
sulfonierte Polyperfluorvinylether, sulfonierte Poly-
20 etherketon, sulfonierte Polyolefin oder Mischungen oder
Copolymeren daraus.
6. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
25 dass das poröse, nicht ionenleitende Material eine Struk-
tur aus einer oder mehreren Schichten aufweist, bevorzugt
aus drei Schichten.
7. Verwendung der Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 7
30 in Membran-Elektroden-Anordnungen (MEA) für elektrochemi-
sche Zellen, bevorzugt für Brennstoffzellen.

5



10

Figur